

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 10, 1999

Application Number: Patent Application No. 11-226717

Applicant(s): HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA

June 23, 2000

Commissioner,
Patent Office

Takahiko Kondo

Certificate No. 2000-3047333

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC893 U.S. PTO
09/635235
08/09/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 8 月 1 0 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 2 2 6 7 1 7 号

出 願 人

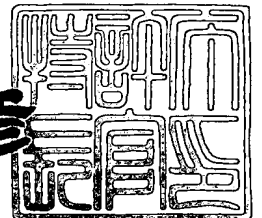
Applicant (s):

本田技研工業株式会社

2 0 0 0 年 6 月 2 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 4 7 3 3 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 A99-1125

【提出日】 平成11年 8月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/00
H01G 9/038
H01G 9/058
C01B 31/00

【発明の名称】 電気二重層コンデンサ

【請求項の数】 1

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研
究所内
【氏名】 野口 実

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研
究所内
【氏名】 岩井田 学

【特許出願人】
【識別番号】 000005326
【住所又は居所】 東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代表者】 吉野 浩行

【代理人】
【識別番号】 100071870
【郵便番号】 105
【住所又は居所】 東京都港区新橋 5 丁目 9 番 1 号 野村不動産新橋 5 丁目
ビル 落合特許事務所
【弁理士】

【氏名又は名称】 落合 健

【電話番号】 03-3434-4151

【選任した代理人】

【識別番号】 100097618

【郵便番号】 105

【住所又は居所】 東京都港区新橋 5 丁目 9 番 1 号 野村不動産新橋 5 丁目ビル 落合特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 仁木 一明

【電話番号】 03-3434-4151

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003001

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713028

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解液として、ハウフツ化第 4 アンモニウム化合物のプロピレンカーボネート溶液を用いた電気二重層コンデンサにおいて、その電極は、メソフェーズピッチを原料とするアルカリ賦活性炭と、前記電解液中における前記アルカリ賦活性炭のレストポテンシャルよりも小さなレストポテンシャルを持つ導電フィラを有し、前記電極における前記導電フィラの配合量 F_c が $10 \text{ wt} \% \leq F_c \leq 40 \text{ wt} \%$ であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電気二重層コンデンサ、特に、電解液として、ハウフツ化第 4 アンモニウム化合物のプロピレンカーボネート溶液を用いた電気二重層コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、この種の電気二重層コンデンサの電極、つまり正極および負極における活性炭としては、乱層構造の水蒸気賦活性炭が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

前記のような活性炭よりなる正、負極を備えた電気二重層コンデンサによれば比較的大きな静電容量を得ることができるが、例えば、ハイブリッド型自動車のエネルギー源としての需要に応ずるためには、なお一層の静電容量の増加が望まれている。

【0004】

本発明者等は、前記要望を満たすべく、種々検討を行った結果、正、負極用活性炭として、メソフェーズピッチを原料とするアルカリ賦活性炭に想到した。このアルカリ賦活性炭は活性炭の粒子表面に電気伝導性の良好な黒鉛構造を導入して高

密度維持および低抵抗を実現したもので、これを用いた正、負極を有する電気二重層コンデンサによれば、従来のものよりも大幅に静電容量の増加を図ることが可能である。

【0005】

ところが、さらに検討を進めたところ、前記電解液中におけるアルカリ賦活性炭のレストポテンシャルが活性炭の理想的なレストポテンシャルよりも酸化反応領域側へ比較的大きく偏倚しているため、充電時に正極で酸化反応が生じ易く、電気二重層コンデンサの耐久性を損うおそれがある、ということが判明した。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、電極構成材料として前記アルカリ賦活性炭を主体とする特定のものをを用いることにより、大きな静電容量を有し、且つ優れた耐久性を備えた前記電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

【0007】

前記目的を達成するため本発明によれば、電解液として、ホウフッ化第4アンモニウム化合物のプロピレンカーボネート溶液を用いた電気二重層コンデンサにおいて、その電極は、メソフェーズピッチを原料とするアルカリ賦活性炭と、前記電解液中における前記アルカリ賦活性炭のレストポテンシャルよりも小さなレストポテンシャルを持つ導電フィラを有し、前記電極における前記導電フィラの配合量 F_c が $10\text{wt}\% \leq F_c \leq 40\text{wt}\%$ である電気二重層コンデンサが提供される。

【0008】

前記のように構成すると、前記アルカリ賦活性炭のレストポテンシャルを、活性炭の理想的なレストポテンシャル側へ移行させることができ、これにより前記電解液の使用可能な電位窓内において充電を行って正極での酸化反応の発生を防止することができる。

【0009】

ただし、導電フィラの配合量 F_c が $F_c < 10\text{wt}\%$ では添加効果がなく、一方、 $F_c > 40\text{wt}\%$ では電気二重層コンデンサの静電容量が急激に減少する。

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】

図 1, 2 において, 円筒型電気二重層コンデンサ 1 は, A 1 製容器 2 と, その容器 2 内に收容された電極巻回体 3 と, その容器 2 内に注入された電解液とを有する。容器 2 は有底筒型本体 4 と, その一端開口部を閉鎖する端子板 5 とよりなり, その端子板 5 に正, 負端子 6, 7 と安全弁 8 とが設けられている。

【0 0 1 1】

電極巻回体 3 は, 正極積層帯 9 と負極積層帯 1 0 とを有する。その正極積層帯 9 は, アルミ箔よりなる帯状集電体 1 1 の両面に, それぞれ帯状分極性電極 e を導電性接着剤を用いて貼付し, 一方の帯状分極性電極 e に P T F E (ポリテトラフルオロエチレン) よりなる第 1 のセパレータ 1 3 を重ね合せたものである。これら一対の分極性電極 e より, 電極の一方である帯状正極 1 2 が構成される。また第 1 のセパレータ 1 3 に電解液が含浸保持される。負極積層帯 1 0 は, アルミ箔よりなる帯状集電体 1 4 の両面に, それぞれ帯状分極性電極 e を導電性接着剤を用いて貼付し, 一方の帯状分極性電極 e に P T F E よりなる第 2 のセパレータ 1 6 を重ね合せたものである。これら一対の分極性電極 e より, 電極の他方である帯状負極 1 5 が構成される。また第 2 のセパレータ 1 6 に電解液が含浸保持される。

【0 0 1 2】

電極巻回体 3 の製造に当っては, 正極積層帯 9 の, 露出している分極性電極 e に負極積層帯 1 0 の第 2 のセパレータ 1 6 を重ね合せ, その重ね合せ物を, 正極積層帯 9 の第 1 のセパレータ 1 3 が最外側に位置するように渦巻き状に巻回するものである。

【0 0 1 3】

電気二重層コンデンサにおいて, 電解液である, ホウフッ化第 4 アンモニウム化合物, 例えば $\text{TEMA} \cdot \text{BF}_4$ [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{BF}_4$ (ホウフッ化トリエチルメチルアンモニウム), 溶質] の PC (プロピレンカーボネート, 溶媒) 溶液と, 乱層構造の水蒸気賦活炭を用いた正, 負極との組合せは, 電気化学的には理想的であることから, それらを用いた電気二重層コンデンサにおいて

、1.4モルのTEMA・BF₄をPC溶液に溶解した電解液の電位（V vs Ag/Ag⁺）と、その電位における反応電流の関係を調べたところ図3の曲線Cの結果を得た。

【0014】

図3において、極性が正の電流は酸化電流であり、また負の電流は還元電流である。図3より、酸化側においては電解液の電位約0.5Vから急激に酸化電流が流れ、一方、還元側においては電解液の電位約-3.5Vから急激に還元電流が流れることが判る。

【0015】

また、正、負極の重量化を変えて、電解液の使用可能な電位窓を求めたところ、充電電圧2.7Vにおいてその電位窓は、正極側0.5Vおよび負極側-2.2Vの範囲であることが判明した。

【0016】

さらに、充放電サイクルと静電容量との関係から、好適な正、負極の重量化、つまり正、負極の電圧分担比を調べたところ、負極：正極=1：0.8に設定すると、充放電サイクルの増加に伴う静電容量の減少量が最も少ないことが判明した。そこで、電解液の使用可能な電位窓を、正、負極の前記電圧分担比に分割したところ、-0.7～0.5Vの範囲が正極安定範囲であり、また-0.7～-2.2Vの範囲が負極安定範囲であって、活性炭の理想的なレストポテンシャルは-0.7Vであることが判明した。

【0017】

次に、活性炭として、メソフェーズピッチを原料とするアルカリ賦活炭、実施例ではKOH賦活炭を次のような方法で製造した。

【0018】

(a)塊状をなすメソフェーズピッチに室温下で粉碎処理を施して平均粒径300μmの粉碎粉を製造し、次いで粉碎粉に、大気気流中、350℃、2時間の不融化処理を施し、その後、粉碎粉に、窒素気流中、700℃、1時間の炭化処理を施して炭化粉を得た。(b)炭化粉と、その炭素重量の2倍量のKOHとを混合し、次いで、混合物に窒素雰囲気中、800℃、5時間のアルカリ賦活処理

としてのカリウム賦活処理を施し、その後、混合物の、塩酸による中和、洗浄および乾燥といった後処理を行ってKOH賦活性炭を得た。(c) KOH賦活性炭にジェットミルによる粉碎処理を施して、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の微細なKOH賦活性炭を得た。以下、この微細KOH賦活性炭を単にKOH賦活性炭と言う。

【0019】

前記電解液を用い、また正、負極の電圧分担比を前記同様に設定してKOH賦活性炭のレストポテンシャルを調べたところ、それは -0.392V であることが判明した。このレストポテンシャルは前記理想的なレストポテンシャル(-0.7V)よりも酸化反応領域側へ比較的大きく偏倚している。

【0020】

そこで、KOH賦活性炭のレストポテンシャルを前記理想的なレストポテンシャル側へ移行させるべく、KOH賦活性炭に導電フィラとしての黒鉛粉末(テグサ社製、商品名プリンテックスXE2)を配合して前記同様の方法で、導電フィラ配合KOH賦活性炭のレストポテンシャルを調べたところ図4の結果を得た。この場合、正、負極はバインダとして $10\text{wt}\%$ のPTFEを配合されており、これは以下の例において同じである。図4より、導電フィラの配合量 F_c が、 $F_c < 10\text{wt}\%$ では、PTFEよりなるバインダおよびアルミ箔よりなる集電体の影響が強いため効果がないが、 $F_c \geq 10\text{wt}\%$ にてレストポテンシャルが漸次小さくなることが判る。

【0021】

導電フィラの上限值を求めるべく、導電フィラの配合量を異にする正、負極を備えた各種の電気二重層コンデンサを用意し、それらコンデンサを電流密度 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ にて放電させ、静電容量(F/g)を求めたところ、図5の結果を得た。図5より、導電フィラの配合量 F_c が $F_c > 40\text{wt}\%$ になると静電容量が急激に減少し、したがって配合量 F_c の上限值は $F_c = 40\text{wt}\%$ に設定される。

【0022】

図6は、KOH賦活性炭および $27\text{wt}\%$ の導電フィラを有する正、負極を持つ電気二重層コンデンサ(実施例)と、水蒸気賦活性炭を有する正、負極を持つ電気二重層コンデンサ(比較例)に関する充電テスト結果を示す。図6より、KOH

賦活炭を用いることによって静電容量 ($F/c c$) を大いに向上し得ることが明らかである。

【0023】

次に、電気二重層コンデンサの耐久性を調べるべく、実施例 1, 2 として、導電フィラの配合量 $F c$ をそれぞれ 10 wt %, 40 wt % に設定された正、負極を持つ電気二重層コンデンサを用意し、一方、他の比較例として導電フィラを含まず、KOH 賦活炭およびバインダからなる正、負極を持つ電気二重層コンデンサを用意した。

【0024】

各コンデンサに 2.7 V の電圧を印加し、次いで各コンデンサを 45 °C の雰囲気中に放置して、放置時間と静電容量維持率との関係を調べたところ、図 7 の結果を得た。図 7 より、実施例 1, 2 は比較例に比べて優れた耐久性を有することが判る。

【0025】

電解液の溶質としては、 $TEA \cdot BF_4$ [$(C_2 H_5)_4 N \cdot BF_4$ (ホウフッ化テトラエチルアンモニウム)] 等も用いられ、また導電フィラとしては、デンカ社製、商品名デンカブラック、三菱化学社製、商品名ケッチェンブラック等も用いられる。

【0026】

【発明の効果】

本発明によれば、前記のように構成することにより、大きな静電容量を有し、且つ優れた耐久性を備えた電気二重層コンデンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

円筒型電気二重層コンデンサの要部破断斜視図である。

【図 2】

図 1 の 2 - 2 線断面図である。

【図 3】

電解液の電位と反応電流との関係を示すグラフである。

【図 4】

アルカリ賦活性炭および導電フィラの配合量とレストポテンシャルとの関係を示すグラフである。

【図 5】

アルカリ賦活性炭および導電フィラの配合量と静電容量との関係を示すグラフである。

【図 6】

実施例と比較例の静電容量を示すグラフである。

【図 7】

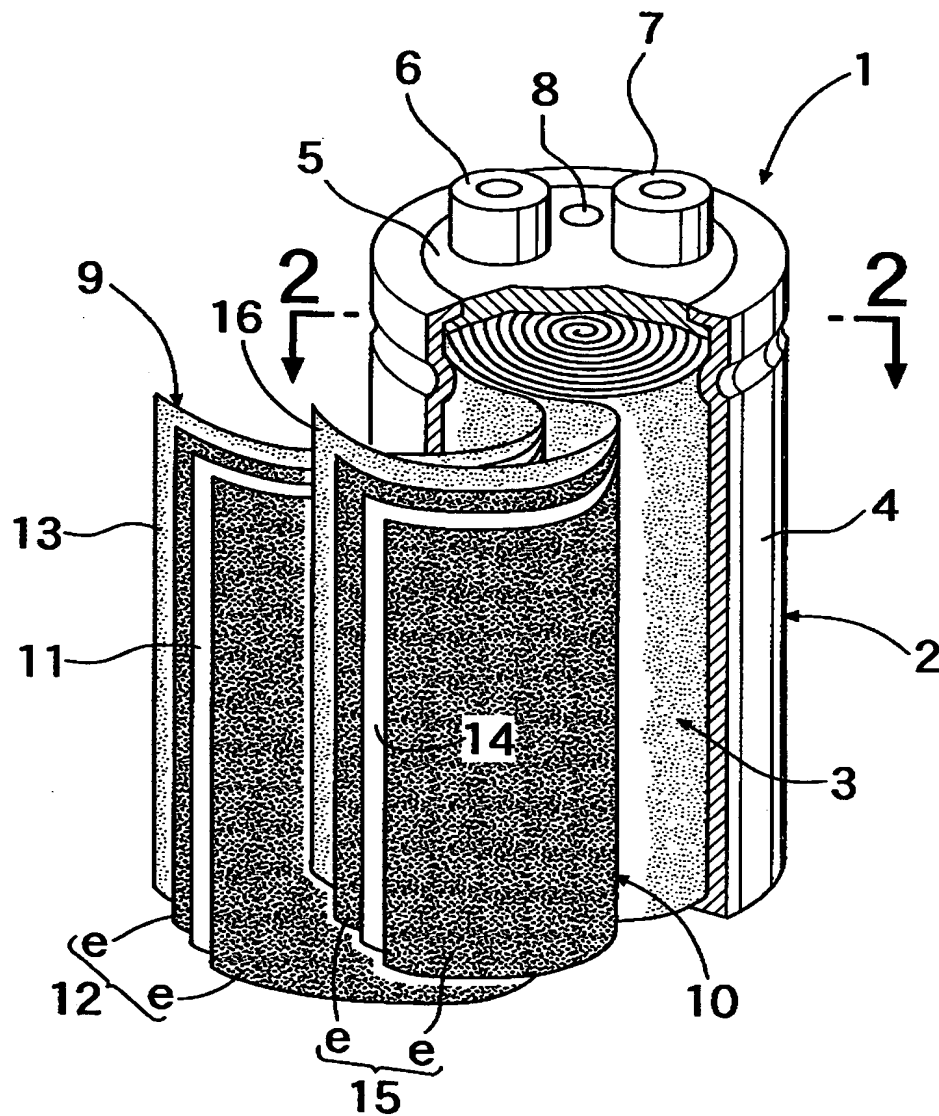
充電後の放置時間と静電容量維持率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

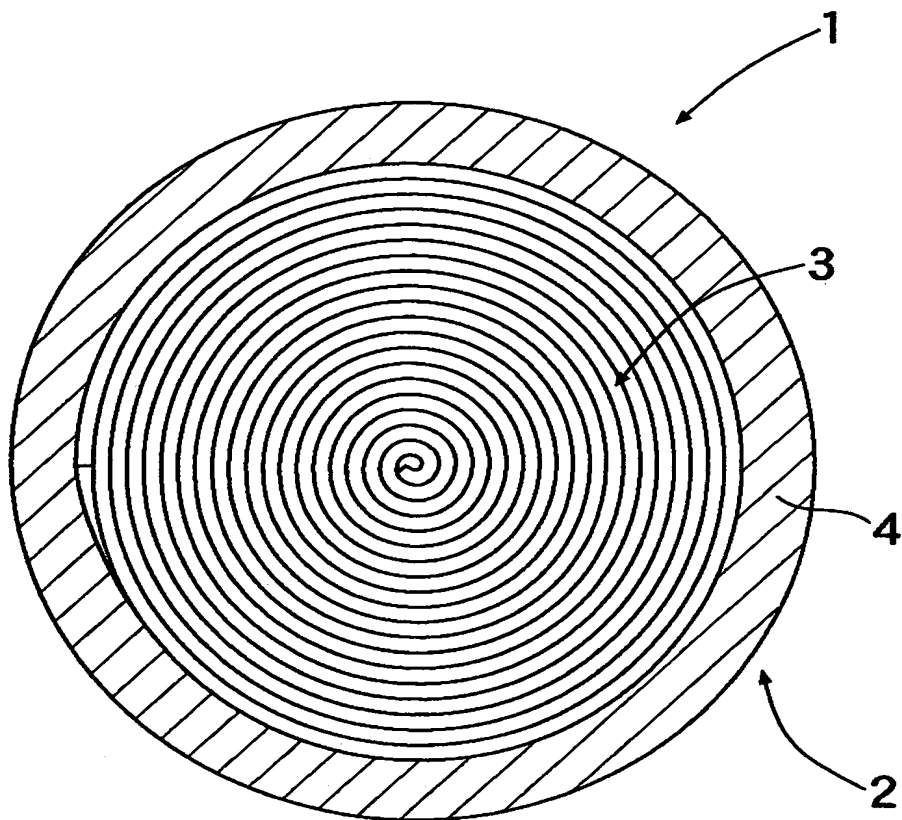
- 1 電気二重層コンデンサ
- 1 2 帯状正極（電極）
- 1 5 帯状負極（電極）
- 1 1, 1 4 帯状集電体
- 1 3, 1 6 セパレータ

【書類名】 図面

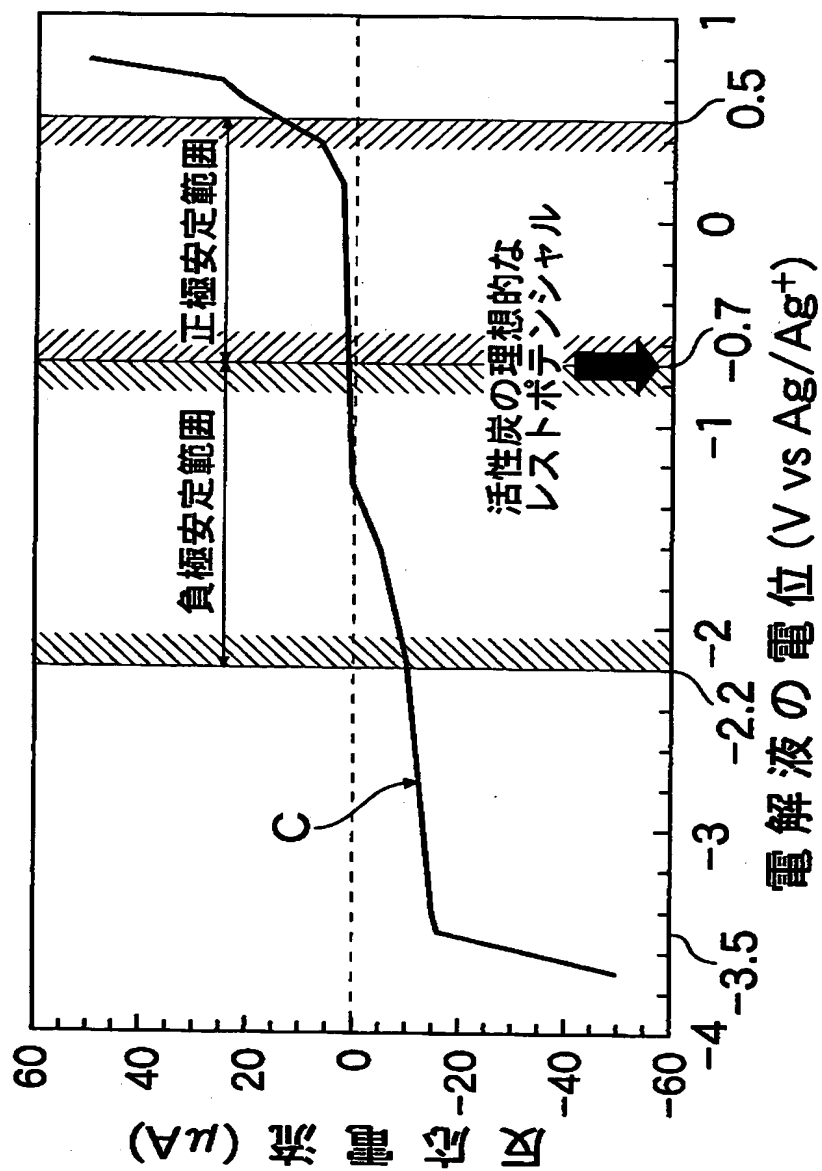
【図 1】



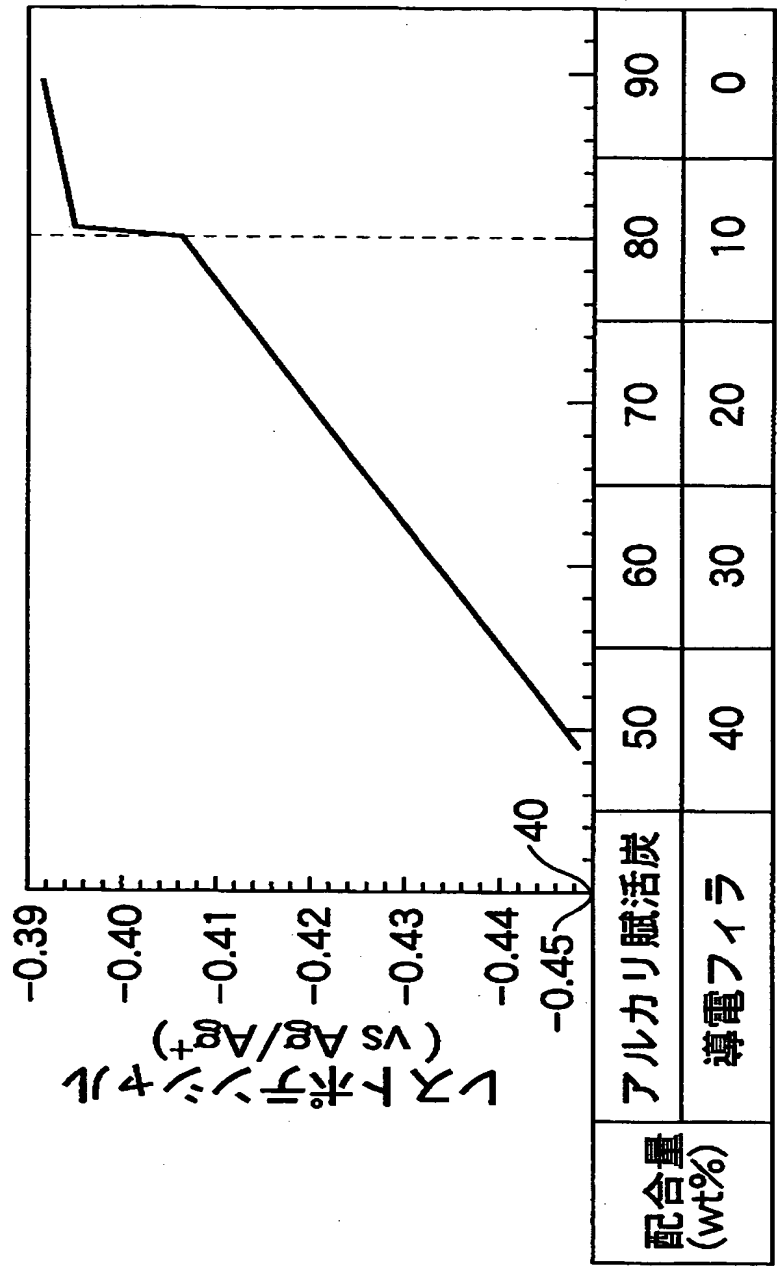
【图 2】



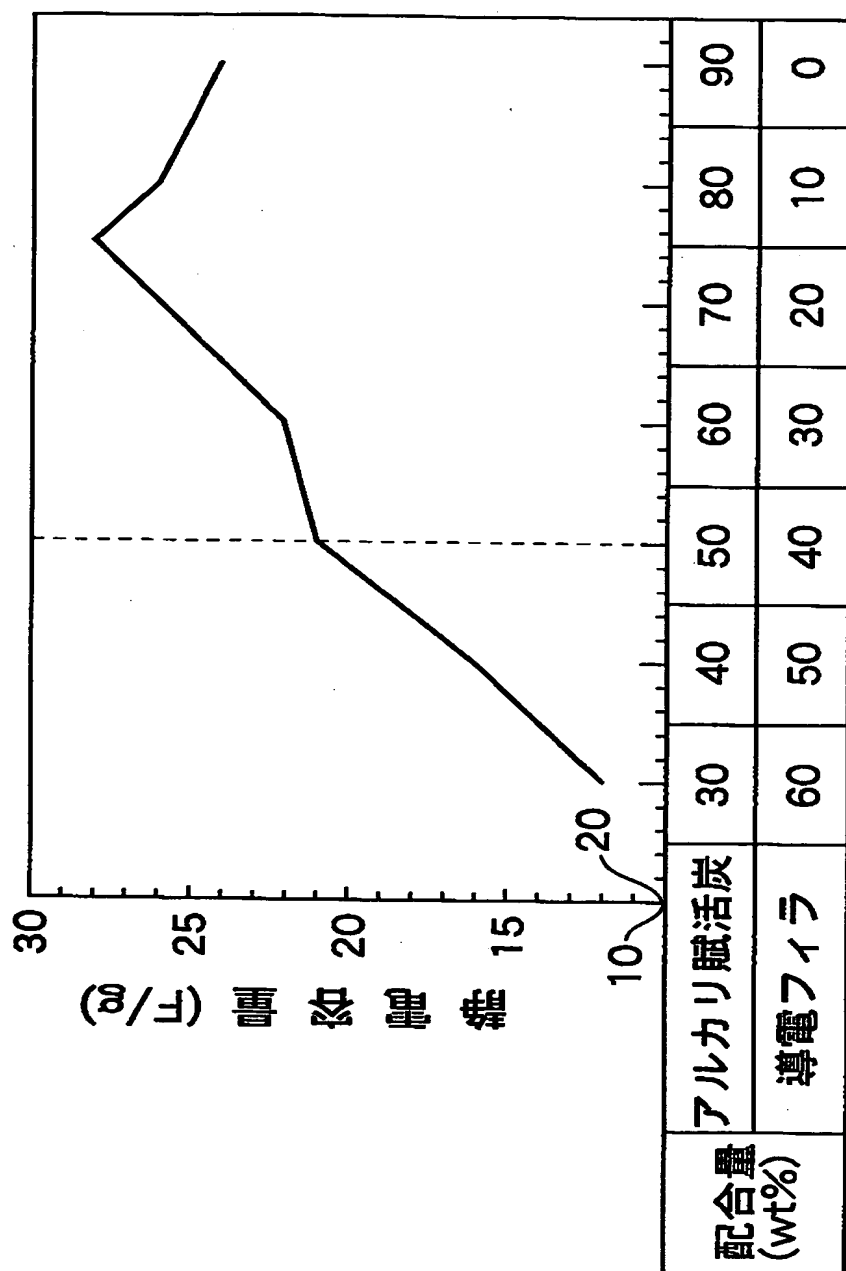
【図 3】



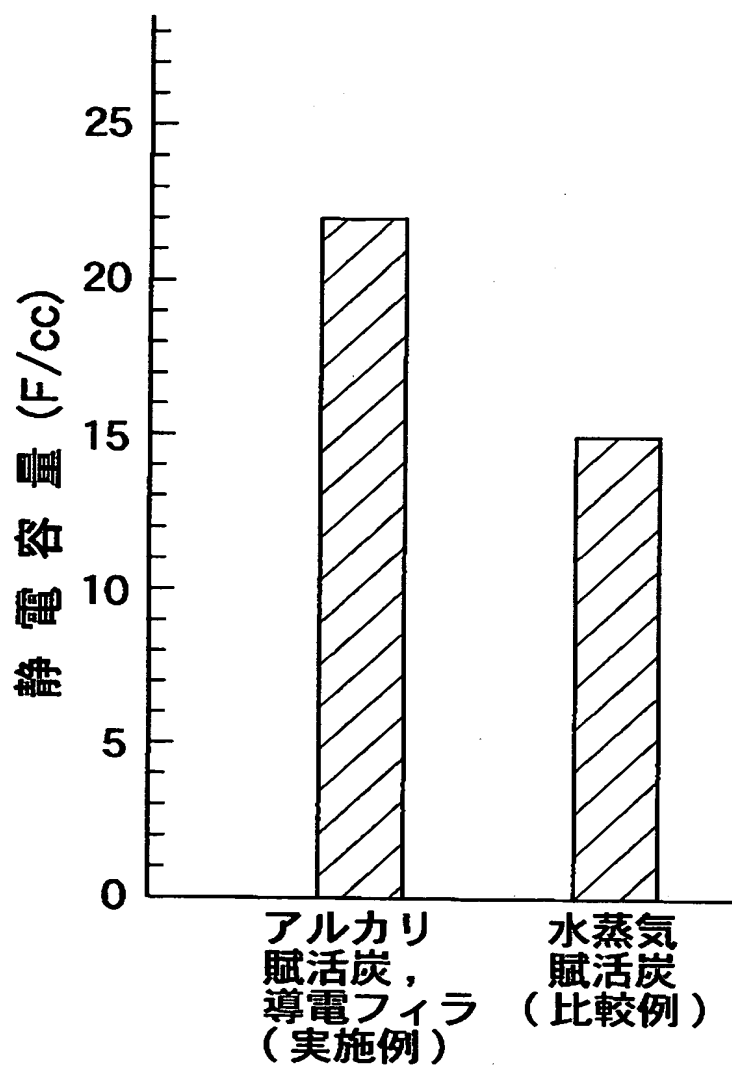
【図 4】



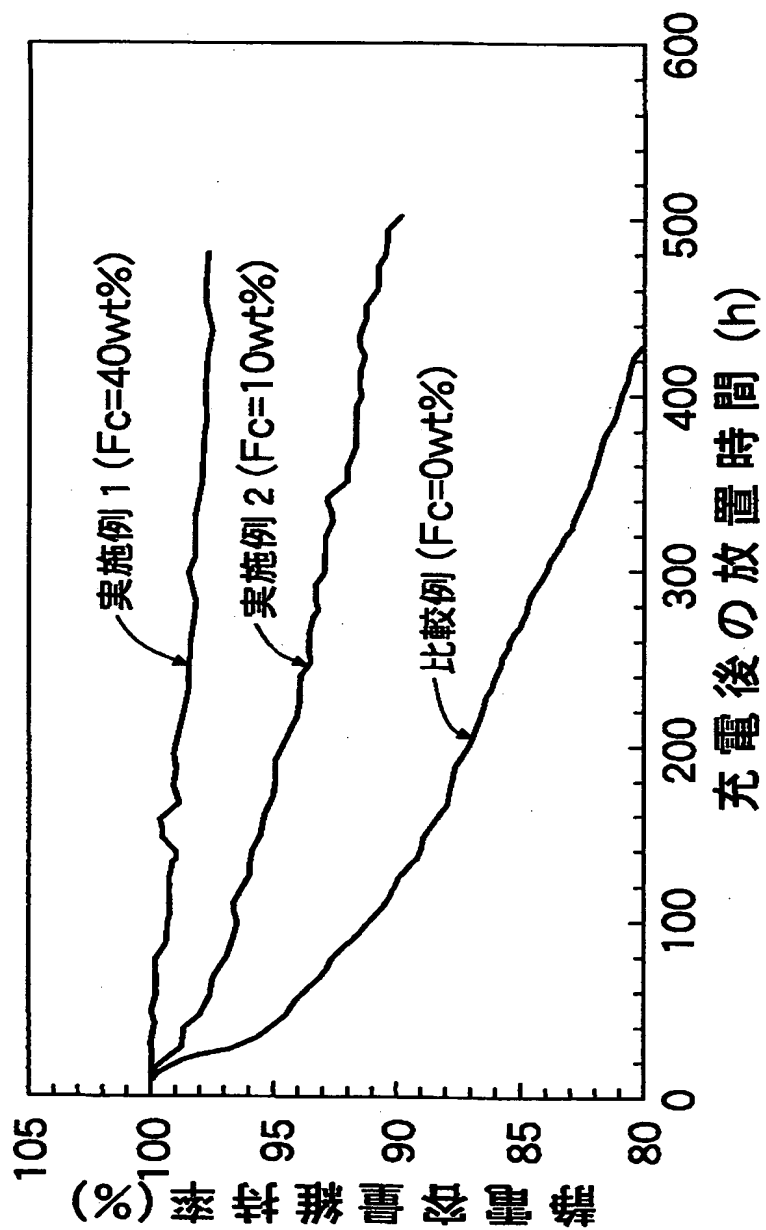
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大きな静電容量を有し、且つ優れた耐久性を備えた電気二重層コンデンサを提供する。

【解決手段】 電気二重層コンデンサにおいて、電解液としては、ホウフッ化第 4 アンモニウム化合物のプロピレンカーボネート溶液が用いられている。その電極は、メソフェーズピッチを原料とするアルカリ賦活性炭と、前記電解液中におけるそのアルカリ賦活性炭のレストポテンシャルよりも小さなレストポテンシャルを持つ導電フィラを有する。電極における導電フィラの配合量 F_c は $10 \text{ wt} \% \leq F_c \leq 40 \text{ wt} \%$ に設定される。

【選択図】 図 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名 本田技研工業株式会社